

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 35 13 119 A 1**

⑤① Int. Cl. 4:  
**C01 G 53/04**  
H 01 M 4/52

②① Aktenzeichen: P 35 13 119.5  
②② Anmeldetag: 12. 4. 85  
④③ Offenlegungstag: 23. 10. 86

⑦① Anmelder:  
Faber, Peter, Dr., 4000 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
gleich Anmelder

⑤④ Verfahren zur Herstellung höherwertiger Nickeloxyde für elektrische Akkumulatoren auf chemischem Wege

Das Verfahren benutzt die Reaktionsfähigkeit von amorphem, nichtmagnetischem Nickelpulver durch Oxydation mit Ozon direkt in höherwertige, elektrochemisch aktive Nickeloxyde umgesetzt zu werden. Als Reaktionsmedium wird dazu eine wäßrig-alkalische Lösung von einzelnen oder gemischten Alkalihydroxyden benutzt. Der Umsatz erfolgt bei einem pH größer als 8. Für gute Durchmischung der Reaktionspartner wird durch Rührung oder Vibration gesorgt. Die Reaktion läuft bei Zimmertemperatur ab und erreicht bei geeigneter apparativer Einrichtung nahezu 100%.

DE 35 13 119 A 1

DE 35 13 119 A 1

BEST AVAILABLE COPY

3513119

Patentansprüche:

- 1) Verfahren zur Herstellung höherwertiger Nickeloxyde für elektrische Akkumulatoren auf chemischem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß durch Boranate, vorzugsweise Alkali-oder Aminoboranate, aus Nickelsalzlösungen reduzierend gewonnenes, amorphes und unmagnetisches Nickelpulver in einer wässrig-alkalischen Aufschlämmung direkt durch einen Ozongasstrom oxidiert wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das alkalische, wässrige Reaktionsmedium aus einer Lösung der Alkalihydroxide besteht und ein pH größer als 8 vorliegt.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsaufschlämmung durch Rühr-oder Vibrationsmischung in einem innigen Kontakt mit dem Ozongas gehalten wird.

*Edel Talen*

"Verfahren zur Herstellung höherwertiger Nickeloxyde für elektrische  
Akkumulatoren auf chemischem Wege."

Es besteht seitens der Batterieindustrie ein nachhaltiges Interesse, von den naß-elektrochemischen Formierverfahren gleich für welche Elektrodenform oder für welches Batteriesystem Abstand zu nehmen. Die Naßformierung ist bei jeder Akkumulatorenfertigung eine technisch notwendige aber stets unangenehme Arbeitsphase. Auch bezüglich der Umweltbelastung gibt die Formiereinrichtung immer wieder Anlaß zur Kritik. Für negative Elektroden sowohl in der Bleibatteriefertigung als auch für bestimmte Cadmiumelektroden alkalischer Akkumulatoren tritt das Problem insofern nicht so gravierend auf, da es möglich ist, die Minusmasse von vornherein im metallischen, also elektrochemisch aktiven Zustand in die Stromableitgerüste einzubringen. Für die positiven Elektroden sind bis heute keine brauchbaren Verfahren bekannt, die es gestatten, die positive Masse vor Einbringung in die Elektrodenhalterung chemisch separat aufzuoxydieren, womit beide Polaritäten der Batterie trocken vorgeladen zur Verfügung stehen würden.

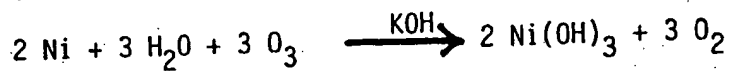
Die im Nachfolgenden beschriebene Erfindung bezieht sich auf eine speziell für die Fertigung positiver Nickelelektroden anwendbare Möglichkeit der chemischen Vorbehandlung einer geeigneten, elektrochemisch wirksamen Nickelmasse.

Bekannt ist auf diesem Gebiet bisher lediglich ein Verfahren Nickel-II-hydroxid durch Ozon in geeignetem Reaktionsmedium als Pulver (DBP 1 240 056 und DBP 2 122 165) zu höherwertigen Nickeloxydhydraten zu oxydieren. In jüngster Zeit ist dazu ein Weg der Fa. Westinghouse (US. Pat. 4,481,128) bekannt geworden, bei dem die ganze mit  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  gefertigte Pluselektrode einer Ozonbehandlung unterzogen wird.

Nicht bekannt und bisher gescheitert sind alle Versuche metallisches Nickelpulver auf eine für die Batteriefertigung einfache chemische Weise in elektrisch aktives Nickeloxyd zu überführen. Das erfindungsgemäße Verfahren benutzt dagegen ein Nickelpulver, das bisher noch nicht

für diesen Zweck in Betracht gezogen worden ist, nämlich amorphes, nichtmagnetisches, durch Reduktion aus Nickelsalzlösungen mit Boranaten gewonnenes Nickelpulver. Dieses Nickelpulver läßt sich außer auf elektrochemischem Weg auch in überraschender Weise durch gasförmigen Ozon in alkalischer Lösung direkt zu höherwertigen Nickeloxiden umsetzen, die als vorgeladene Plusmasse in alkalischen Akkumulatoren benutzt werden kann.

Beim verfahren wird das amorphe, nichtmagnetische, sehr feine und separat hergestellte Nickelpulver in einer wässrig-alkalischen Lösung von Alkalihydroxyden, vorzugsweise einer Kalilauge mit einem 5%igen Zusatz von LiOH aufgeschlämmt und Ozon eingeleitet. Dabei ist auf eine möglich gute Durchmischung der REaktionskomponenten zu achten. Bei geeignetem apparativem Aufbau ist ein 100% Umsatz des Ozons möglich. Die Reaktionsgleichung folgt dem allgemeinen Formelschema nach:



beziehungsweise



Der pH der Reaktionsaufschlämmung soll größer sein als 8. Das durch den Ozon gewonnene, tiefschwarze Reaktionsprodukt ist leicht filtrierbar und enthält außer dem aus der Boranatreaktion zwangsläufig vorliegenden Bor keine Fremdanionen. Das Bor wird zum Teil auch aus der Masse herausoxydiert und geht in die abzufiltrierende Flüssigphase. Im übrigen ist Bor für die Funktionsfähigkeit des alkalischen Akkumulators unerheblich.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einem elektrochemisch aktiven, höherwertigen Nickeloxyd, das mit den üblichen Leitzusätzen gemischt, direkt zur Taschen- oder Röhrchenelektrodenfertigung eingesetzt werden kann. Die hohe Reaktivität des amorphen Nickels erlaubt zudem auch hier einen nahezu 100%igen Umsatz des Ausgangsmaterials.

Ausführungsbeispiel:

In 500 ml einer 20%igen Kalilauge mit einem Zusatz von 2% LiOH werden 50 g des sehr feinen, amorphen und nichtmagnetischen Nickelpulvers eingetragen. Ein Rühr-oder Vibrationssystem sorgt für gute Durchmischung der Aufschlämmung. Jetzt wird der aus einem Ozonisator gewonnene Ozongasstrom (ca. 2% Ozon in Luft) in einer Menge von 50 ltr pro Stunde durch die Aufschlämmung geleitet. Die Reaktion läuft bei Zimmertemperatur. Nach 36 Stunden ist die Umsetzung beendet. Mit einem an Ozon konzentrierterem Gasstrom verläuft der Umsatz entsprechend schneller. Das sich in der Farbe vom Ausgangsprodukt nicht unterscheidende Endprodukt wird abfiltriert, gewaschen und bei 80° C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Nach Bestimmung des Oxydationsäquivalents kommt die solcherart oxydierte Masse aus höherwertigen Nickeloxyden direkt zu Verarbeitung in trocken vorgeladene Taschen- oder Röhrchenelektroden für alkalische Akkumulatoren.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**